



US5565688

Biblio

Desc

Claims

Drawing

esp@cenet



Method for preparing an active substance of lithium secondary cells

Patent Number: ☐ US5565688

Publication date: 1996-10-15

Inventor(s): HAYASHI YASUSHI (JP)

Applicant(s): NIPPON DENSO CO (JP)

Requested
Patent: ☐ JP7142065

Application
Number: US19940308531 19940921

Priority Number
(s): JP19930236252 19930922; JP19930336002 19931228

IPC
Classification: H01M4/88

EC
Classification: C01B13/18B, C01G45/00, C01G49/00D, C01G51/00D,
C01G53/00D, H01M4/48, C01G45/00D, H01M4/50B2

Equivalents:

Abstract

A method for preparing an active substance for positive electrode in non-aqueous electrolytic secondary cells making use of a lithium or lithium alloy negative electrode is described. The method comprises providing an amorphous citrate complex of lithium and a transition metal and firing the complex at a predetermined temperature to obtain an active substance. The citrate complex is obtained by preparing an aqueous mixed solution of lithium hydroxide or carbonate, a water-soluble transition metal salt and citric acid and dehydrating the mixed solution to obtain an amorphous citrate complex. The complex is then fired at a temperature ranging from 300 DEG to 900 DEG C. to obtain an active substance.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-142065

(43) 公開日 平成7年 (1995) 6月2日

(51) Int. Cl. °

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 M 4/40

審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-336002

(22) 出願日 平成5年 (1993) 12月28日

(31) 優先権主張番号 特願平5-236252

(32) 優先日 平5 (1993) 9月22日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004260

日本電装株式会社

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(72) 発明者 林 靖

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装
株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大川 宏

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用活物質の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 電気容量が大きく劣化の少ないリチウム二次電池用正極活物質の製造方法を提供する。

【構成】 この製造方法は、リチウムと遷移金属との非晶質クエン酸錯体を焼成することにより活物質を得ることを特徴とする。この非晶質クエン酸錯体は、水酸化リチウムと遷移金属の酢酸塩とクエン酸の混合水溶液を調製した後、この混合水溶液を5000Pa以下の減圧下で100℃以上150℃未満で加熱して行い、ゲル化した後、乾燥して得ることが出来る。そしてこの非晶質クエン酸錯体を700～900℃で焼成することによりリチウム二次電池用活物質が製造できる。本発明のリチウム二次電池用活物質の製造方法で得られた活物質が優れた容量と耐劣化性をもつため、この活物質を使用するリチウム二次電池も電池容量が高く耐劣化性に優れたものとなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムと遷移金属との非晶質クエン酸錯体を焼成することにより活物質を得ることを特徴とするリチウム二次電池用活物質の製造方法。

【請求項2】 非晶質クエン酸錯体は、水酸化リチウムと遷移金属の酢酸塩とクエン酸の混合水溶液を調製する水溶液調製工程と、該水溶液を脱水する脱水工程とからなる請求項1記載のリチウム二次電池用活物質の製造方法。

【請求項3】 水溶液調製工程は水酸化リチウム水溶液とクエン酸水溶液を混合し、該混合水溶液に酢酸マンガ

ン水溶液を混合する工程からなる請求項2記載のリチウム二次電池用活物質の製造方法。

【請求項4】 水溶液調製工程は水酸化リチウムの水溶液と遷移金属の酢酸塩の水溶液とを混合して該遷移金属の水酸化物の少なくとも一部を生成させ、該生成した該遷移金属の水酸化物を含む混合液にクエン酸水溶液を混合し、生成した該遷移金属の水酸化物を再溶解させる工程からなる請求項2記載のリチウム二次電池用活物質の製造方法。

【請求項5】 脱水工程は100℃以上150℃未満で加熱して行い、ゲル化した後、乾燥して非晶質クエン酸錯体を得る請求項2記載のリチウム二次電池用活物質の製造方法。

【請求項6】 遷移金属はMnであり、活物質はスピネル型の LiMn_2O_4 である請求項1記載のリチウム二次電池用活物質の製造方法。

【請求項7】 遷移金属はMnとCuであり、活物質はスピネル型の LiMn_2O_4 をベースとしたCu置換体である請求項1記載のリチウム二次電池用活物質の製造方法。

【請求項8】 非晶質クエン酸錯体の焼成は700～900℃で行う請求項1記載のリチウム二次電池用活物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、非水電解質二次電池の正極活物質の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 リチウムまたはリチウム合金を負極とする非水電解質二次電池の正極活物質としてスピネル型の LiMn_2O_4 が知られている (Material Research Bulletin, 18, (1983) 461-472)。この LiMn_2O_4 を製造する方法としては、従来、様々なリチウム塩とマンガ

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 従来の固相法で4～5時間の焼成をして活物質を製造する場合、焼成温度を500℃以下の低温とすることにより、劣化は少ないが容量も少ない活物質が得られる。逆に焼成温度を700℃以上の高温で焼成すると容量は多いが劣化、特に初期劣化の大きい活物質が得られることが分かった。しかし、容量が多く、かつ劣化の少ない活物質を得ることは出来なかった。

【0004】 この固相法は、反応を拡散に依存するためその物質の組成全体が均一となるには非常に長い時間を要する。そのため、上記のような短時間の焼成では組成ずれが大きくなり、これに起因して容量が少なく初期劣化が大きい等の現象が生じると考えられる。そこで、本発明は4～5時間の焼成時間でも極めて結晶性が高く、容量が多く、かつ劣化の少ない活物質を得ることを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者は活物質の初期容量が大きく、かつ初期劣化の小さい活物質を得ることを目指し、鋭意検討した結果、リチウムと遷移金属との非晶質クエン酸錯体を焼成すること、特に高温で焼成することによって極めて結晶性が高く、容量が多く、かつ劣化の少ない活物質が得られることを見だし、本発明を完成した。

【0006】 すなわち、本発明のリチウム二次電池用活物質の製造方法は、リチウムと遷移金属との非晶質クエン酸錯体を焼成することにより活物質を得ることを特徴とする。本発明のリチウムと遷移金属との非晶質クエン酸錯体は水酸化リチウムと遷移金属の酢酸塩とクエン酸の混合水溶液を調製する水溶液調製工程と、該水溶液を脱水する脱水工程とを実施することにより製造できる。この製造方法では、水酸化リチウム、遷移金属の酢酸塩およびクエン酸を原料とする。水酸化リチウムは LiOH 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等で、容易に水に溶けて水溶液を形成する。遷移金属の酢酸塩を構成する遷移金属としてはMn、Co、Cu、NiおよびFeを挙げることができる。そしてそれらの酢酸塩としては $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等を使用できる。なお、これら酢酸塩は容易に水に溶け水溶液を形成することができる。クエン酸は $\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等を使用できる。

【0007】 水酸化リチウムと遷移金属の酢酸塩とクエン酸の混合水溶液を調製する水溶液調製工程は、これら3成分を混合することにより調製できる。なお、特に調製手順には制約はないが、まずアルカリ金属の水溶液とクエン酸水溶液を混合して、その混合水溶液に遷移金属の水溶液を加えてやるとすばやく均一な水溶液ができる。また、水酸化リチウムの水溶液と遷移金属の酢酸塩の水溶液とを混合して該遷移金属の水酸化物の少なくと

も一部を生成させた後、生成した該遷移金属の水酸化物を含む混合液にクエン酸水溶液を混合し生成した該遷移金属の水酸化物を再溶解させることによっても調製する事ができる。混合に当たり、混合液をよく攪拌する。

【0008】金属の混合比は目的とする複合酸化物の組成比とする。また、クエン酸（3価）の電荷の総和は金属イオンの電荷の総和に等しい量とする。すなわち、 LiMn_2O_4 を得ようとする場合は、例えば $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の混合モル比を3:6:5とする。なお、水溶液の調製に当たっては40℃以下で行い、よく攪拌する。この様にして調製された水溶液は直ちに脱水工程へと移す。

【0009】脱水工程は得られた混合水溶液を100℃以上150℃未満で加熱してゲル化させた後、乾燥して非晶質クエン酸錯体を得る工程である。この工程においては100℃以上150℃未満で一気に脱水する。その理由は、100℃以下で脱水した場合には結晶質が偏析しやすいので好ましくない。また、150℃以上では錯体が一部分解を始めるため、これより低い温度で脱水する事が望ましい。なお、水溶液を加熱中に攪拌すると偏析を生じるため好ましくない。

【0010】この工程で非晶質クエン酸錯体を得るが、特に5000Pa以下の減圧下で脱水工程を行うことが好ましい。また、この工程で製造された非晶質のクエン酸錯体は、X線回折を行っても特定のピークは出ない。焼成工程は非晶質クエン酸錯体を700～900℃で焼成して活物質を得る工程である。この工程ではクエン酸の分解生成物が燃焼してガスがでるため、炉内は強制排気して常に焼成雰囲気を導入するのがよい。

【0011】焼成温度は活物質が分解しない範囲内で高い方がよい。例えば、 LiMn_2O_4 の場合は250℃程度でも複合酸化物が生成しはじめるが、熱分解が不十分で、結晶成長も不十分であるために耐劣化性はよいが、容量が大きくない。700℃～900℃とすると結晶がよく成長して耐劣化性がよく、容量も大きなものが得られる。

【0012】第4発明のリチウム二次電池用活物質の製造方法での脱水工程は、その水溶液調製工程で得られた混合水溶液を脱水してクエン酸錯体を得る工程である。この工程で遊離した酢酸と水は蒸散する。そして固体の非晶質クエン酸錯体を得られる。この脱水工程では、減圧脱水することが好ましい。なお、この時液を攪拌するのは好ましくない。減圧下で150℃以下で加熱、脱水する事が望ましい。

【0013】第4発明のリチウム二次電池用活物質の製造方法での焼成工程は、脱水工程で得られた非晶質クエン酸錯体を700℃～900℃で焼成して活物質を得る工程である。この焼成工程でリチウムと遷移金属とが反応し、 LiMn_2O_4 なる複酸化物となる。なお、焼成工

程で250℃程度の温度で複酸化物が生成し始める。しかしこのような低い温度では得られる複酸化物の結晶性が不十分で、電気容量が少ない。焼成温度が700～900℃の範囲で結晶性のすぐれた複酸化物が得られる。また、700～900℃の範囲で焼成して得られた活物質は容量および耐劣化性に優れ、高い電気容量を長期間維持できる。なお、900℃を越える焼成温度では、活物質の一部は分解して低価数の金属酸化物となる。

【0014】

10 【作用】本発明のリチウム二次電池用活物質の製造方法で得られた活物質は、大きな電気容量をもち、耐劣化に優れている。しかし何故大きな電気容量をもち、耐劣化に優れているかについては明確ではない。可能性としては、本発明の製造方法の焼成段階で、非晶質のクエン酸錯体内にリチウムと遷移金属が均一に分散されており、熱分解の際に中間生成物ができずに、いきなり活物質が生成するために偏析がなく、工程を通じて固相反応がないので極めて高結晶の活物質ができる、そのため優れた容量と耐劣化をもたらすものと推察される。

20 【0015】本発明のリチウム二次電池用活物質の製造方法で得られた活物質は大きな電気容量と優れた耐劣化性を有するため、この活物質を使用するリチウム二次電池も電池容量が大きく、耐劣化性に優れたものとなる。

【0016】

【実施例】以下、実施例により具体的に説明する。

（正極活物質の作製）

（実施例1）正極活物質の原料として $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ と $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ および $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を使用した。そしてこれら $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ のモル比となるように秤量し、各々脱イオン水に溶解し、それぞれ濃度0.500モル/リットル、1.000モル/リットル、0.834モル/リットルの水酸化リチウム水溶液、酢酸マンガ

30 ン水溶液およびクエン酸水溶液を調製した。
【0017】次に水酸化リチウム水溶液1リットルとクエン酸水溶液1リットルをよく攪拌しながら混合した。さらにこの混合溶液に酢酸マンガ

40 ン水溶液1リットルをよく攪拌しながら混合して淡赤色の混合水溶液を得た。この後、3000Pa程度の減圧下で120℃、で加熱して脱水、ゲル化して、そのまま加熱し続け、クエン酸錯体を得た。

【0018】そしてこのクエン酸錯体を容器よりかき取って、粗粉碎した後、空気中で800℃で4時間焼成してパフ状の活物質を得た。
（実施例2）正極活物質の原料として $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ および $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を使用した。そしてこれら $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4$

$H_2O : H_2C_2O_4 \cdot H_2O = 2.85 : 0.15 : 6 : 5$ のモル比となるように秤量し、各々脱イオン水に溶解し、それぞれ濃度 0.475 モル/リットル、 0.025 モル/リットル、 1.000 モル/リットル、 0.834 モル/リットルの水酸化リチウム水溶液、酢酸銅水溶液、酢酸マンガン水溶液およびクエン酸水溶液を調製した。

【0019】次に水酸化リチウム水溶液1リットルとクエン酸水溶液1リットルをよく攪拌しながら混合した。さらにこの混合溶液に酢酸マンガン水溶液1リットルと酢酸銅水溶液1リットルをよく攪拌しながら混合して青色の混合水溶液を得た。この後、実施例1と同様の方法で活物質を得た。

(実施例3) 実施例1と同じ方法で得られたクエン酸錯体を $350^\circ C$ で焼成した。この焼成温度以外は実施例1と全く同じ方法で活物質を得た。

(実施例4) 正極活物質原料として $LiOH \cdot H_2O$ と $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ およびクエン酸を使用した。そしてこれら $LiOH \cdot H_2O : Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O : 〇$ クエン酸 $= 3 : 6 : 5$ のモル比でそれぞれ秤量し、各々脱イオン水に溶解し、それぞれ濃度 0.50 モル/リットル、 1.0 モル/リットル、 0.84 モル/リットルの水酸化リチウムの水溶液、 Mn の酢酸塩の水溶液およびクエン酸水溶液を得た。

【0020】次に、この Mn の酢酸塩の水溶液1リットル中に水酸化リチウムの水溶液1リットルを加え、十分に攪拌し、水酸化マンガンと思われる析出をもつ混合液を得た。このあと前記クエン酸水溶液1リットルを加え、析出したものを完全に再溶解した。この後、減圧下で $120^\circ C$ で脱水し、ゲル状のクエン酸錯体を得た。

【0021】そしてこのクエン酸錯体を空気中で $800^\circ C$ で4時間加熱しパフ形状の活物質を得た。

(実施例5) 実施例4と同じ方法で得られたクエン酸錯体を $350^\circ C$ で焼成した。この焼成温度以外は実施例1と全く同じ方法で活物質を調製した。

(比較例1) $LiOH \cdot H_2O$ と EMD (電解二酸化マンガン) を $Li : Mn = 1 : 2$ のモル比でそれぞれ秤量し、乳鉢で十分混合した後、混合物を大気中 $800^\circ C$ で4時間焼成して活物質を得た。

(比較例2) 比較例1において焼成温度を $500^\circ C$ とした以外は、比較例1と全く同じ方法で活物質を得た。

(結晶構造および結晶性の評価) 実施例及び比較例で得られた活物質をX線回折により、結晶構造および結晶性の評価をした。X線源には $Cu-K\alpha$ 線を用い、測定条件は管電圧 $40KV$ 、管電流 $20mA$ 、走査速度 $2^\circ/分$ 、発散スリット幅 0.5° 、受光スリット幅 0.15° で行った。

【0022】実施例1～3、比較例1、2で得られた各活物質の回折角 2θ と回折強度との関係線図をまとめて

図1に示す。図中符号1～5は実施例1～5の活物質を、符号6、7はそれぞれ比較例1、2の活物質の解析強度を示す。

(電池の作製) 上記活物質をそれぞれ使用してボタン型のテストセルを4種作製した。正極としては前記正極活物質 $90wt\%$ 、導電剤としてケッチェンブラック $6wt\%$ 、結着剤としてポリテトラフルオロエチレン $4wt\%$ の割合で混合した正極合剤より $50mg$ を秤量して、直径 $14mm$ のステンレス網 (集電体を構成する。) 上に圧力 $3t/cm^2$ で加圧成形したものを使用した。負極は金属リチウムをケースに直接圧着した。電解液にはプロピレンカーボネート (PC) と1-2ジメトキシエタン (DME) を等量混合して $1M$ の過塩素酸リチウム ($LiClO_4$) を溶解したものを使用した。なお、セパレータとしてはポリプロピレン製の不織布を用いた。

【0023】この4種のテストセルを、最大電流密度 $2mA/cm^2$ 、最大電圧を $4.1V$ に制限して、5時間充電して、その後 $2V$ まで最大電流密度 $2mA/cm^2$ で定電流放電させ、充放電試験を繰り返した。各テストセルの充放電試験サイクル数と容量との関係線図を図2にまとめて示す。なお、図2中、符号1～5はそれぞれ実施例1～5の活物質を使用したセルの容量を、符号6、7はそれぞれ比較例1、2の活物質を使用したセルの容量を示す。

【0024】図2より明らかなように、実施例1、2および4の正極活物質を使用したリチウム二次電池の容量は初期において正極当たり $180mAh/gr$ 以上と大きい容量をもつ。しかも40サイクル後も、 $150mAh/gr$ と大きな容量を維持している。実施例3および5の正極活物質を使用したリチウム二次電池は、初期の劣化は少ないが、初期の容量が小さく、 $165mAh/gr$ 程度である。

【0025】比較例1の正極活物質を使用したリチウム二次電池は、初期の容量は約 $180mAh/gr$ と大きい。が、初期の劣化が著しく10サイクルで $150mAh/gr$ 程度の容量に低下し、40サイクルにおいては約 $110mAh/gr$ までに低下する。比較例2の正極活物質を使用したリチウム二次電池は初期の劣化は小さいが、初期の容量も $160mAh/gr$ と小さい。

【0026】以上より実施例1、2および4の活物質を使用したリチウム二次電池は飛び抜けて容量が大きく、かつ劣化も少ないことがわかる。なお、図1と図2を比較すると、初期の容量が大きいリチウム二次電池の正極活物質ほど、その正極活物質の回折強度が高いことがわかる。したがって、容量向上の原因は活物質の結晶が良く成長して、実質的な活物質量が増加するためであると考えることが出来る。劣化に関して考察することは困難であるが、従来技術で製造した活物質では初期の容量が大きいものほど劣化が大きくなり易いという傾向があるのに、本発明の製造方法によれば初期の容量が大きくて

も劣化が少ないのは、極めて高い結晶性のためではないかと考えられる。

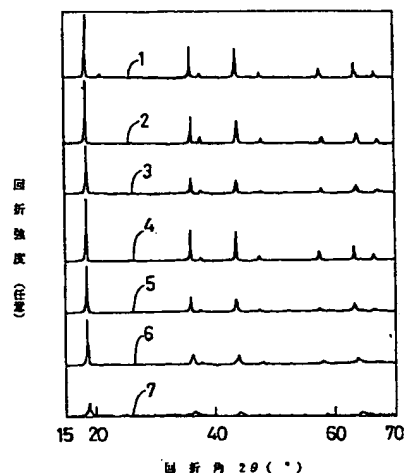
【0027】

【発明の効果】本発明のリチウム二次電池用活物質の製造方法で得られる活物質は極めて高い結晶性を持ち、高い電気容量と優れた耐劣化性を備える。したがって、この方法で得られる活物質を使用するリチウム二次電池は高い電気容量をもち、劣化の少ない実用性の高いものとなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】は実施例1～5、比較例1、2で得られた各活物質の回折強度を示す線図である。

【図1】



【図2】は実施例1～5、比較例1、2で得られた各活物質を用いたリチウム二次電池の充放電サイクルと電気容量の関係を示す線図である。

【符号の説明】

- | | |
|-----------------|-----------------|
| 1 : 実施例1の活物質の線図 | 2 : 実施例2の活物質の線図 |
| 3 : 実施例3の活物質の線図 | 4 : 実施例4の活物質の線図 |
| 5 : 実施例5の活物質の線図 | 6 : 比較例1の活物質の線図 |
| 7 : 比較例2の活物質の線図 | |

10 物質の線図

【図2】

